

특2003-0029156

KR-A-2003-29156

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

Publication date: April 11, 2003

(51) Int. Cl.⁷
H01H 4/02

(11) 공개번호 특2003-0029156

(43) 공개일자 2003년04월11일

(21) 출원번호 10-2003-7003069
(22) 출원일자 2003년02월28일
 변역문제출일자 2003년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/07519 (87) 국제공개번호 WO 2002/21616
(86) 국제출원출원일자 2001년08월31일 (87) 국제공개일자 2002년03월14일
(81) 지정국
 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 케냐 다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지아 헝가리 이스라엘 아이슬란드 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나 감비아 짐바브웨 유고슬라비아 크로아티아 인도네시아 시에라리온 그레나다 인도 아랍에미리트 남아프리카 코스타리카 도미니카 연방 탄자니아 모로코 안티구아바부다 알제리 벨리즈 미국 모잠비크 에쿠아도르 필리핀 콜롬비아 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨 시에라리온 탄자니아 모잠비크
 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄
 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 터키
 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소 적도기네

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00265900 2000년09월01일 일본 (JP)
JP-P-2000-00265901 2000년09월01일 일본 (JP)
JP-P-2000-00401501 2000년12월28일 일본 (JP)
JP-P-2001-00254261 2001년08월24일 일본 (JP)
(71) 출원인 산요 덴키 가부시키가이샤
일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2초메 5반 5고
(72) 발명자 후쿠미, 마쓰시
일본631-0811나라경나라시마끼시노포969-12
하시모토, 다쿠야
일본573-0026오사카후히라카타시마사히가오카포17-27-426
구스모토, 마스유키
일본570-0031오사카후모리구찌시하시바히가시노마찌3조메6반18-305고
니카무라, 히로시
일본572-0084오사카후네아가와시구리미나미노쵸7-22니시오하우스505고
후지모토, 마사히사
일본535-0002오사카후오사카시마사히구오미야4-1-14
후지타니, 신
일본573-1102오사카후히라카타시기타구즈하쵸4-33
(74) 대리인 주성민, 이종희, 구영형

심사청구 : 없음

(54) 리튬 2차 전지용 음극 및 그 제조 방법

요약

표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상인 도전성 금속박을 집전체로 하여, 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자와, 도전성 금속 분말의 혼합물을 집전체의 표면상에서 비산화성 분위기하에 소결하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 및 리튬 2차 전지.

도표도

도2

색인어

리튬 2차 전지, 활물질, 비산화성 분위기, 집전체, 규소 합금

명세서

기술분야

본 발명은 리튬 2차 전지용 전극 및 그 제조 방법 및 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

배경기술

리튬 2차 전지의 음극에 리튬 금속을 이용하면 높은 충방전 용량을 얻을 수 있지만 충전 시에 리튬 금속이 음극상에 덴드라이트 형상으로 석출되기 때문에 내부 단락 등을 발생하기 쉽다는 문제를 갖고 있다.

이러한 문제가 생기지 않고 또한 높은 충방전 용량을 기대할 수 있는 것으로서 Si, Sn, Al 등의 리튬과 합금화하는 금속을 음극 활물질로서 이용하는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 이러한 합금화하는 금속을 활물질로 이용하면 고용량을 기대할 수 있지만 충방전의 반복에 의해 그 체적이 크게 변화하기 때문에 활물질이 미분화하여 집전체로부터 박리된다는 문제가 있다.

일본국 특허 공개 평성 11-339777호 공보에서는 활물질로서 규소 분말을 함유하는 슬러리를 집전체 상에 도포한 후 비산화성 분위기하에서 이것을 소성함으로써 집전체와 활물질 사이의 접촉 저항을 저감하는 것이 제안되어 있다.

또한, 일본국 특허 공개 평성 11-2948205호에서는 리튬 2차 전지의 음극으로서 규소 또는 규소와 카본의 복합물을 도전성 금속 기재 상에 도포하여 비산화성 분위기하에서 소결한 것을 이용하는 것이 제안되어 있다.

또한, 일본국 특허 공개 평성 2000-12039호 공보에서는 규화 동 또는 규소와 도전성 카본 또는 도전성 금속과의 복합체를 도전성 금속박과 소결한 것을 이용하는 것이 제안되어 있다. 또한 일본국 특허 공개 2000-12038호 공보에서는 평균 거칠기 0.03 μ m 이상의 집전체 상에 활물질을 결합체에 의해 부착시킨 것을 이용하는 것이 제안되어 있다.

그러나, 상기한 종래의 방법에 의해서도 충분히 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 없어 실용적인 리튬 2차 전지용 음극으로 할 수 없다는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 높은 충방전 용량을 얻을 수 있고, 또한 충방전 특성에 우수한 리튬 2차 전지용 전극 및 그 제조 방법 및 이것을 이용한 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

본 발명의 제1 국면에 따른 리튬 2차 전지용 음극은, 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상인 도전성 금속박을 집전체로 하여, 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물층을 집전체의 표면상에서 비산화성 분위기하에서 소결하여 얻어지는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명의 제2 국면에 따른 리튬 2차 전지용 음극은, 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상인 도전성 금속박을 집전체로 하여, 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자의 층을 집전체의 표면상에서 비산화성 분위기하에 소결하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제3 국면에 따른 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법은, 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상인 도전성 금속박의 표면상에 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물층을 형성하는 공정과, 상기 혼합물층을 상기 도전성 금속박의 표면상에 배치한 상태에서 비산화성 분위기하에 소결하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명의 제4 국면에 따른 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법은, 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상인 도전성 금속박의 표면상에 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자의 층을 형성하는 공정과, 상기 활물질 입자의 층을 상기 도전성 금속박의 표면상에 배치한 상태에서 비산화성 분위기하에 소결하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명의 제5 국면에 따른 리튬 2차 전지용 전극은, 리튬과 합금화하는 재료로 이루어지는 활물질 입자의 층이 집전체상에 설치되어 있고, 활물질 입자의 층에서 활물질 입자가 소결에 의해 상호 결합되어 있

고, 또한 활물질 입자중에 리튬과 합금화하지 않은 성분이 확산하고 있는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명의 제6 국면에 따른 리튬 2차 전지용 음극은, 도전성 금속박을 집전체로 하여 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 재료와 도전성 금속 분말의 혼합물을 집전체의 표면상에서 환원성 분위기하에 소결하여 얻어지는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명의 제7 국면에 따른 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법은, 도전성 금속박의 표면상에 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 재료와 도전성 금속 분말의 혼합물을 배치하는 공정과, 상기 혼합물을 상기 도전성 금속박의 표면상에 배치한 상태에서 환원성 분위기하에 소결하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명의 리튬 2차 전지는, 상기 본 발명의 제1, 제2, 또는 제6 국면의 음극, 본 발명의 제3, 제4, 또는 제7 국면의 방법으로 제조된 음극, 또는 본 발명의 제5 국면의 전극으로 이루어지는 음극과, 정극 활물질을 포함하는 양극과, 비수전해질로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

이하, 본 발명의 제1-제7 국면에서 공통하는 사항에 대해서는 「본 발명」으로서 설명한다.

본 발명에서는 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상의 도전성 금속박을 집전체로서 이용하는 것이 바람직하다. 이 표면 거칠기 Ra의 값은 소결하기 전의 값이다. 이러한 표면 거칠기 Ra를 갖는 도전성 금속박을 집전체로서 이용함으로써 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물과 금속박 표면과의 접촉 면적이 커지기 때문에 비산화성 분위기하 및 환원성 분위기하에서의 소결이 효과적으로 발생하여 활물질 입자와 도전성 금속 분말과 집전체의 밀착성이 크게 향상된다. 이 때문에, 충방전 반응에서 리튬을 용출·흡수할 때에 생기는 활물질이 큰 체적 팽창 및 수축과, 미분화에 따른 활물질의 집전체로부터의 박리가 억제된다. 또한, 도전성 금속 분말을 혼합하지 않고 활물질 입자만을 이용한 경우에도 집전체와의 접촉 면적을 크게 할 수 있어 활물질 입자와 집전체의 밀착성을 높일 수 있다.

도전성 금속박의 표면 거칠기 Ra의 상한은 특별히 한정되는 것이 아니지만, 후술하는 바와 같이, 도전성 금속박의 두께가 10~100 μ m의 범위 내에 있는 것이 바람직하기 때문에 실질적으로는 표면 거칠기 Ra의 상한은 10 μ m 이하이다.

또한, 표면 거칠기 Ra와 국부 산정의 평균 간격 S는 100Ra \geq S의 관계를 갖는 것이 바람직하다. 표면 거칠기 Ra 및 국부 산정의 평균 간격 S는 일본 공업 규격(JIS B0501-1994)에 정해져 있고, 예를 들면, 표면 거칠기계에 의해 측정할 수 있다.

또한, 본 발명에서, 도전성 금속 분말을 활물질 입자에 혼합한 상태에서 소결한 경우, 활물질 입자의 주위에 도전성 금속 분말에 의한 강고한 도전성 네트워크가 형성된다. 이 때문에, 미분화가 생기더라도 집전성이 유지되어 접촉 저항이 커지는 것을 억제할 수 있다.

본 발명에서 집전체로서 이용하는 도전성 금속박으로서의 예를 들면, 동, 니켈, 철, 티탄, 코발트 등의 금속 또는 이들의 조합으로 이루어지는 합금인 것을 예를 들 수 있다. 특히, 활물질 입자중에 확산하기 쉬운 금속 원소를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서는 동박 또는 동 합금박인 것이 바람직하다. 동 원소는 열 처리에 의해 활물질 입자 중으로 확산하기 쉬워 소결에서의 활물질 입자와의 결합성의 향상을 기대할 수 있다. 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상의 동박으로서의 예를 들면, 전해 동박 및 전해 동 합금박을 들 수 있다. 전해 동박 및 전해 동 합금박은 동박의 표면에 전해법에 의해 동 또는 동 합금을 석출시킨 것이다. 또한, 표면에 전해법에 의한 동 또는 동 합금을 형성한 그 밖의 금속박이라도 좋다. 이러한 것으로서, 니켈박의 표면에 전해법에 의해 동 또는 동 합금을 석출시킨 것을 예를 들 수 있다.

또한, 본 발명에서, 활물질 입자와 혼합하는 도전성 금속 분말로서는 상기 도전성 금속박과 동일한 재질의 것을 바람직하게 이용할 수 있다. 구체적으로는, 동, 니켈, 철, 티탄, 코발트 등의 금속 또는 이들의 조합으로 이루어지는 합금 또는 혼합물이다. 특히, 도전성 금속 분말로서는 동 분말이 바람직하게 이용된다. 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물을 집전체의 표면상에서 소결함으로써 도전성 금속박 및/또는 도전성 금속 분말 중의 금속 성분이 활물질 입자중에 확산하여 활물질 입자의 주변에 이 금속 성분이 편재한 상태가 된다고 생각된다. 금속 성분으로서, 동과 같은 리튬과 합금화하지 않은 금속 성분을 이용함으로써 이 금속 성분이 편재한 개소에서 충방전 반응 시의 체적의 팽창 수축이 억제되기 때문에 집전체로부터의 활물질의 박리 및 집전체 재료의 미분화가 억제되어 충방전 사이클 특성에 우수한 것으로 할 수 있다.

본 발명에서 이용하는 활물질 입자로서 규소 및/또는 규소 합금의 분말을 들 수 있다. 규소 합금으로서 규소와 다른 1종 이상의 원소와의 고용체, 규소와 다른 1종 이상의 원소와의 금속간 화합물, 규소와 다른 1종 이상의 원소와의 공정 합금 등을 들 수 있다. 합금의 제작 방법으로는 마크 용해법, 액체 급냉법, 메카니컬 알로잉법, 스퍼터링법, 화학 기상 성장법, 소성법 등을 들 수 있다. 특히, 액체 급냉법으로서는 단 롤 급냉법, 쌍 롤 급냉법, 및 가스 분사법, 열음 분사법, 디스크 분사법 등의 각종 분사법을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서 이용하는 활물질 입자로서는 규소 및/또는 규소 합금의 입자 표면을 금속 등으로 피복한 것을 이용하여도 좋다. 피복 방법으로는 무전해 도금법, 전해 도금법, 화학 환원법, 증착법, 스퍼터링법, 화학 기상 성장법 등을 들 수 있다. 입자 표면을 피복하는 금속으로서는 도전성 금속박이나 도전성 금속 분말과 동일한 금속인 것이 바람직하다. 도전성 금속박 및 도전성 금속 분말과 동일한 금속을 피복함으로써 소결 시의 집전체 및 도전성 금속 분말과의 결합성이 크게 향상하여 더욱 우수한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다.

본 발명에서 이용하는 활물질 입자로서 리튬과 합금화하는 재료로 이루어지는 입자를 이용하여도 좋다. 리튬을 합금화하는 재료로서는 상기한 규소 및 규소 합금 외에 게르마늄, 주석, 납, 아연, 마그네슘, 나트륨, 알루미늄, 칼륨, 인듐 및 이들의 합금 등을 들 수 있다.

본 발명에서 이용하는 활물질 입자의 평균 입径은 특별히 한정되지 않지만 효과적인 소결을 만들기 위해서는 100 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 μ m 이하, 가장 바람직하게는 10 μ m

이하이다. 활물질 입자의 평균 입경이 작을 수록 양호한 사이클 특성이 얻어지는 경향에 있다. 또한, 본 발명에서 이용하는 도전성 금속 분말의 평균 입경도 특별히 한정되는 것이 아니지만, 100 μm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 10 μm 이하이다.

본 발명에서 도전성 금속 분말의 혼합 비율은 종량비로 활물질 입자(1)에 대하여 0.05~50의 범위 내인 것이 바람직하다. 도전성 금속 분말의 혼합 비율이 지나치게 적으면 양호한 충방전 사이클 특성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 너무 많으면 활물질 입자의 혼합 비율이 상대적으로 적어지기 때문에 충방전 용량이 작아진다.

그러나, 활물질 입자의 평균 입경이 작은 경우에는 도전성 금속 분말이 혼합되어 있지 않더라도 즉 활물질 입자만이라도 양호한 충방전 사이클 특성이 얻어지는 경우가 있다.

본 발명에서 도전성 금속박의 두께는 특별히 한정되는 것이 아니지만, 10 μm ~100 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 도전성 금속박 상의 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물층 또는 활물질 입자의 층으로 이루어지는 소결체의 두께는 특별히 한정되는 것이 아니지만, 1000 μm 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 μm ~100 μm 이다.

본 발명에서의 비산화성 분위기하에서의 소결은 예를 들면, 질소 분위기하 또는 아르곤등의 불활성 가스 분위기하에서 행한다. 수소 분위기 등의 환원성 분위기하에서 행하여도 좋다. 소결할 때의 열 처리 온도는 도전성 금속박, 도전성 금속 분말 및 활물질 입자의 용점 이하의 온도인 것이 바람직하다. 예를 들면, 도전성 금속박 및 도전성 금속 분말로서 동을 이용한 경우에는 용점인 1083℃ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 200~500℃이고, 더욱 바람직하게는 300~450℃이다. 소결하는 방법으로서 방전 플라즈마 소결법이나 핫프레스법을 이용하여도 좋다.

활물질 입자로서 구소 및/또는 구소 합금을 포함하는 분말을 이용하여 활물질 입자중에 동 원소를 확산시킬 경우, 소결할 때의 열 처리의 온도를 높게 하면 다량의 동 원소가 활물질 입자중에 확산하여 구소와 동간의 금속간 화합물인 구화동이 형성되는 경우가 있다. 구화동이 형성되면 충방전 사이클 특성이 나빠지는 경향에 있으므로 x 선 회절로 구화 동의 석출이 검출되지 않도록 한 조건에서 소결하는 것이 바람직하다.

이상과 같은 관점에서 상기 온도 범위에서 소결하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서는 활물질 입자와 도전성 금속 분말과 바인더(binder)를 포함하는 슬러리, 또는 활물질 입자 및 바인더를 포함하는 슬러리를 도포하여 집전체인 도전성 금속박의 위에 혼합물층 또는 활물질 입자의 층을 형성할 수 있다. 바인더는 소결을 위한 열 처리 후에도 완전하게 분해하지 않고 잔존하고 있는 것이 바람직하다. 열 처리 후에도 바인더가 분해하지 않고 잔존하고 있으므로 소결에 의한 활물질 입자와 집전체 사이의 밀착성의 향상 및 활물질 입자 사이의 밀착성의 향상 외에 바인더에 의한 결합력도 가져져 밀착성을 더욱 높일 수 있다. 따라서, 활물질 입자의 미분화 및 활물질 입자의 집전체로부터의 박리가 억제되고, 또한 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다.

본 발명에서의 바인더로서는 폴리이미드가 바람직하게 이용된다. 폴리이미드는 예를 들면 폴리이미드산을 열처리함으로써 얻을 수 있다. 이 열처리에 의해 폴리이미드산이 탈수 축합하여 폴리이미드가 생성된다. 본 발명에서는 폴리이미드의 이미드화율이 80% 이상인 것이 바람직하다. 폴리이미드의 이미드화율이 80% 미만이면 활물질 입자 및 집전체와의 밀착성이 양호하지 않은 경우가 있다. 여기서, 이미드화율이란 폴리이미드 전구체에 대한 생성한 폴리이미드의 몰 % 이다. 이미드화율 80 이상인 것은 예를 들면, 폴리이미드산의 NMP(N-메틸피롤리돈) 용액을 100℃~400℃의 온도로 1 시간 이상 열 처리함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면, 350℃에서 열 처리하는 경우, 열 처리 시간이 약 1 시간에 이미드화율이 약 80% 가 되고, 약 3 시간에 이미드화율은 약 100% 가 된다. 본 발명에서는 소결을 위한 열 처리 후에도 바인더는 완전하게 분해하지 않고 잔존하고 있는 것이 바람직하기 때문에 바인더로서 폴리이미드를 이용하는 경우에는 폴리이미드가 완전하게 분해하지 않은 600℃ 이하의 온도로 소결하는 것이 바람직하다.

또한, 바인더로서 불소 원자를 포함하는 바인더도 바람직하게 이용할 수 있다. 불소 원자를 포함하는 바인더로서는 폴리 불화 비닐리덴 및 폴리테트라 플루오로 에틸렌이 특히 바람직하다. 폴리 불화 비닐리덴 또는 폴리테트라 플루오로 에틸렌을 바인더로서 이용하여 바인더가 완전하게 분해하지 않도록 하는 온도로 소결을 위한 열 처리를 행함으로써 더 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다.

이상과 같은 관점에서, 소결 시의 열 처리 온도는 상술된 바와 같이, 200~500℃ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 300~450℃ 이다.

또한, 본 발명에서는 집전체로서의 도전성 금속박의 위에 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물층 또는 활물질 입자의 층을 형성한 후, 소결하기 전에 이들의 층을 도전성 금속박과 동시에 압연하는 것이 바람직하다. 이러한 압연에 의해 혼합물층 또는 활물질 입자의 층에서의 충전 밀도를 높일 수 있고, 입자 사이의 밀착성 및 입자와 집전체와의 밀착성을 높일 수 있기 때문에 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명에서는 도전성 금속박의 표면의 오목부에 활물질 입자 및/또는 바인더가 들어가 있는 것이 바람직하다. 도전성 금속박 표면의 오목부에 활물질 입자 및/또는 바인더가 들어감으로써 혼합물층 또는 활물질 입자의 층과 집전체와의 밀착성을 더 높일 수 있다.

본 발명의 리튬 2차 전지는 상기 본 발명의 음극 혹은 상기 본 발명의 전극으로 이루어지는 음극 또는 상기 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 음극과, 정극 활물질을 포함하는 정극과, 비수전해질로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 리튬 2차 전지에 이용하는 전해질의 용매는 특별히 한정되는 것이 아니지만, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 푸틸렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트와, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 쇠사슬형 카보네이트와의 혼합 용매가 예시된다. 또한, 상기 환형 카보네이트와 1, 2-디에톡시에탄, 1, 2-디메톡시에탄 등의 에테르계 용매와의 혼합 용매도 예시된다.

또한, 전해질의 용질로서는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 등 및 이들의 혼합물이 예시된다. 또한 전해질로서, 폴리 에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴로 니트릴 등의 폴리머 전해질에 전해액을 함침한 겔형 폴리머 전해질이나, LiI , Li_3N 등의 무기 고체 전해질이 예시된다. 본 발명의 리튬 2차 전지의 전해질은 이온 도전성을 발현시키는 용매로서의 리튬 화합물과 이것을 용해·유지하는 용매가 전지의 충전 시간이나 방전 시간 혹은 보존 시의 전압으로 분해하지 않는 한 제약없이 이용할 수 있다.

본 발명의 리튬 2차 전지의 정극 활물질로서는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 등의 리튬 함유 천이 금속 산화물이나 MnO_2 등의 리튬을 함유하지 않은 금속 산화물이 예시된다. 또한, 이 밖에도 리튬을 전기 화학적으로 삽입·탈하는 물질이면 제한없이 이용할 수 있다.

도 2는 본 발명의 리튬 2차 전지용 음극의 일례를 도시하는 모식적 단면도이다. 도전성 금속박(11)의 위에는 활물질 입자(12)와 도전성 금속 분말(13)이 설치되어 있고, 이들은 소결되어 있다. 활물질 입자(12)에는 도전성 금속박(11)으로부터의 금속 성분이 확산된 영역(12a) 및 도전성 금속 분말(13)로부터의 금속 성분이 확산된 영역(12b)이 형성되어 있다. 도전성 금속박(11)으로부터 확산하는 금속 성분, 및 도전성 금속 분말(13)로부터 확산하는 금속 성분이 리튬과 합금화하지 않은 금속 성분인 경우, 이들의 확산 영역(12a 및 12b)에서는 활물질 입자(12)가 리튬을 흡장할 때에 생기는 체적의 팽창이 작아진다. 따라서, 활물질 입자(12)의 도전성 금속박(11)으로부터의 박리나 도전성 금속 분말(13)로부터의 박리가 억제되고, 또한 활물질 입자(12) 자신의 미분화도 억제되기 때문에 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다고 생각된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따르는 실시예에서 제작한 리튬 2차 전지를 도시하는 모식적 단면도.

도 2는 본 발명에 따르는 일례의 리튬 2차 전지용 음극을 도시하는 모식적 단면도.

도 3은 실시예에서 제작한 전지 A18 및 A20의 음극의 X 선 회절 프로파일을 나타내는 도면.

도 4는 실시예에서 제작한 전지 A20의 음극의 단면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면(배율 1000배).

도 5는 실시예에서 제작한 전지 A20의 음극의 단면의 주사형 전자 현미경 사진을 나타내는 도면(배율 5000배).

도 6은 실시예에서 제작한 전지 C1 및 C3의 음극의 X 선 회절 프로파일을 나타내는 도면.

실시예

이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 하등 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 변경하지 않은 범위에서 적절하게 변경하여 실시하는 것이 가능하다.

(실험1)

(음극의 제작)

도전성 금속 분말로서의 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 분말과, 활물질 입자로서의 평균 입경 $50\mu\text{m}$ 의 규소 분말을 중량비로 4:1(=1:0.25)이 되도록 칭량하여 유발에서 건조 혼합하였다. 이 혼합물 90 중량부를 결합제로서의 폴리 불화 비닐리덴 10 중량부를 포함하는 8중량%의 N-메틸피롤리돈 용액에 혼합하여 음극 합제 슬러리로 하였다.

이 음극합제 슬러리를 집전체의 표면 거칠기 R_a 가 $0.5\mu\text{m}$ 인 전해 동박(두께 $15\mu\text{m}$)의 한 면에 도포하여 건조한 후 이것을 압연하였다. 얻어진 것을 직경 20mm의 원판 형상으로 오려 내어 이것을 마르곤 분위기 하에서 700°C 10시간 열 처리하고 소결하여 음극으로 하였다. 소결체의 두께(집전체는 포함하지 않는다)는 $50\mu\text{m}$ 이었다.

(정극의 제작)

출발 원료로서 Li_2CO_3 및 CoCO_3 를 이용하고, $\text{Li}:\text{Co}$ 의 원자비가 1:1이 되도록 칭량하여 유발에서 혼합하여 이것을 직경 17mm의 금형으로 프레스하여 가압 성형한 후 공기중에서 800°C 24 시간 소성하여 LiCoO_2 의 소성체를 얻었다. 이것을 유발에서 분쇄하여 평균 입경 $20\mu\text{m}$ 로 조제하였다.

얻어진 LiCoO_2 분말 90 중량부와 도전제로서 인구 흑연 분말 5 중량부를 결합제로서의 폴리 불화 비닐리덴 5 중량부를 포함하는 5 중량%의 N-메틸피롤리돈 용액에 혼합하여 정극합제 슬러리로 하였다.

이 정극합제 슬러리를 집전체인 알루미늄박의 위에 도포하여 건조한 후 압연하였다. 얻어진 것을 직경 20mm의 원판 형상으로 오려 내어 정극으로 하였다.

(전해액의 제작)

전해액으로서 에틸렌 카보네이트와 디에틸렌 카보네이트와의 등체적 혼합 용매에 LiPF_6 을 1몰/리터 용해한 것을 제작하였다.

(전지의 제작)

상기한 정극, 음극, 및 전해액을 이용하여 편평형의 리튬 2차 전지 A1을 제작하였다.

도 1은 제작한 리튬 2차 전지의 단면 모식도이고, 정극(1), 음극(2), 세퍼레이터(3), 정극관(4), 음극관(5), 정극 집전체(6), 음극 집전체(7) 및 폴리프로필렌제의 절연 패키징(8)등으로 이루어진다.

정극(1) 및 음극(2)은 세퍼레이터(3)를 통해 대향하고 있다. 이들은 정극관(4) 및 음극관(5)이 형성하는 전지 케이스 내에 수납되어 있다. 정극(1)은 정극 집전체(6)를 통해 정극관(4)에 접속되고, 음극(2)은 음극 집전체(7)를 통해 음극관(5)에 접속되어 2차 전지로서의 충전 및 방전이 가능한 구조로 되어있다.

(실험2)

구소와 니켈 또는 동을 원자비로 9:1이 되도록 혼합하여 단 롤 급냉법에 의해 Si_3Ni 합금 및 Si_3Cu 합금을 제작하였다. 이들 합금을 유발로 평균 입경 $50\mu\text{m}$ 가 되도록 분쇄하였다. 실험 1에서, 구소 분말 대신에 이들 합금 분말을 이용하는 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A2 및 A3를 제작하였다. 전지 A2는 Si_3Ni 합금을 이용한 것이고, 전지 A3는 Si_3Cu 합금을 이용한 것이다.

(실험3)

평균 입경 $50\mu\text{m}$ 의 구소 분말의 표면을 무전해 도금법에 의해 니켈로 피복하였다. 얻어진 것에 대하여 원자 흡광법(ICP)으로 확인한 바, 니켈에 의한 구소 분말의 피복량은 전체에 대하여 0.5 중량% 이었다.

실험 1에서 구소 분말 대신에 이 니켈을 피복한 구소 분말을 이용하는 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A4를 제작하였다.

(실험4)

니켈박 및 스테인레스박의 표면에 전해법에 의해 동을 석출시켜 동 피복 니켈박(두께 $15\mu\text{m}$) 및 동 피복 스테인레스박(두께 $15\mu\text{m}$)을 제작하였다. 이들 표면 거칠기 Ra는 어느 것이나 $0.5\mu\text{m}$ 이었다.

실험 1에서 전해 동박 대신에 이들 동 피복 니켈박 및 동 피복 스테인레스박을 이용하는 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A5 및 A6을 제작하였다. 전지 A5는 동 피복 니켈박을 이용한 것이고, 전지 A6은 동 피복 스테인레스박을 이용한 것이다.

또한, 표면 거칠기 Ra가 $0.5\mu\text{m}$ 인 전해 니켈박 및 전해철박을 실험 1에서 전해 동박 대신에 이용하는 이외는 실험1과 같은 방법으로 전지 A7 및 A8을 제작하였다. 전지 A7은 전해 니켈박을 이용한 것이고, 전지 A8은 전해철박을 이용한 것이다.

(실험5)

실험1에서, 후레이크형 동 분말 대신에 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 니켈 분말 또는 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 철분말을 이용하는 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A9 및 A10을 제작하였다. 전지 A9는 후레이크형 니켈 분말을 이용한 것이고, 전지 A10은 후레이크형 철분말을 이용한 것이다.

또한, 실험 1에서 이용한 후레이크형 동 분말과, 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 니켈 분말을 등중량으로 혼합한 것을 제작하여 이것을 실험 1에서 후레이크형 동 분말 대신에 이용하는 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A11을 제작하였다.

(실험6)

실험 1에서 표면 거칠기 Ra가 $0.5\mu\text{m}$ 인 전해 동박 대신에 표면 거칠기 Ra가 $0.2\mu\text{m}$ 인 전해 동박을 이용하여 전지 A12를 제작하였다.

또한, 실험 1에서 표면 거칠기 Ra가 $0.5\mu\text{m}$ 인 전해 동박 대신에 표면 거칠기 Ra가 $0.1\mu\text{m}$ 인 압연 동박을 이용하여 전지 B1을 제작하였다.

[충방전 사이클 특성의 평가]

상기한 전지 A1~A12 및 B1에 대하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 각 전지를 25°C 에서 전류값 1mA 에서 4.2V 까지 충전한 후, 전류값 1mA 에서 2.7V 까지 방전하고, 이것을 1 사이클의 충방전으로 하였다. 첫 번째 사이클의 방전 용량의 80%에 달하기까지의 사이클 수를 측정하여 사이클 수명으로 하였다. 결과를 표 1에 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 1]

전지	사이클 수명
A1(표면 거칠기 Ra: $0.5\mu\text{m}$)	100
A2(표면 거칠기 Ra: $0.5\mu\text{m}$)	110
A3(표면 거칠기 Ra: $0.5\mu\text{m}$)	115
A4(표면 거칠기 Ra: $0.5\mu\text{m}$)	112
A5(표면 거칠기 Ra: $0.5\mu\text{m}$)	97
A6(표면 거칠기 Ra: $0.5\mu\text{m}$)	94
A7(표면 거칠기 Ra: $0.5\mu\text{m}$)	96

A8(표면 거칠기 Ra:0.5 μ m)	97
A9(표면 거칠기 Ra:0.5 μ m)	95
A10(표면 거칠기 Ra:0.5 μ m)	93
A11(표면 거칠기 Ra:0.5 μ m)	97
A12(표면 거칠기 Ra:0.2 μ m)	65
B1(표면 거칠기 Ra:0.1 μ m)	65

표 1로부터 분명한 바와 같이, 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상인 금속박을 이용한 전지 A1~A12는 표면 거칠기 Ra가 0.1 μ m 인 금속박을 이용한 전지 B1에 비교하여 사이클 수명이 긴 것을 알 수 있다. 이것은 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 이상의 금속박을 이용함으로써 활물질 입자와 도전성 금속 분말 및 도전성 금속 박의 소결이 효과적으로 생겨 활물질 입자의 집전체에 대한 밀착성이 상당히 향상하였기 때문이라고 생각할 수 있다.

(실험 7)

여기서는, 사이클 특성에 제공하는 소결의 영향에 대하여 검토하였다.

실험 1에서, 음극활제 슬러리를 견해 동박에 도포하고 건조하여 압연한 후, 열 처리를 행하지 않은 음극을 제작하고, 이것을 이용하여 전지 B2를 제작하였다. 이 전지에 대하여 상기와 같이 사이클 특성을 평가하였다. 또, 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다. 표 2에는 전지 A1의 사이클 수명도 함께 도시한다.

[표 2]

전지	사이클수명
A1	100
B2	20

표 2로부터 분명한 바와 같이, 열 처리를 행한 전지 A1 쪽이 열 처리를 행하지 않은 전지 B2에 비교하여 상당히 우수한 사이클 특성을 나타내고 있다. 이것은 열 처리를 행함으로써 활물질 입자와 도전성 금속 분말 및 도전성 금속박의 밀착성이 향상함과 동시에 도전성 금속박 및 도전성 금속 분말로 부터의 금속 성분이 활물질 입자중으로 확산하여 이 확산 영역의 네트워크가 형성되어 집전성이 향상한 것에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

(실험 8)

여기서는, 도전성 금속 분말의 혼합량과 사이클 특성과의 관계를 검토하였다.

실험 1에서, 후레이크형은 분말의 혼합량을 중량비로 규소 분말(1)에 대하여 1(은 분말량 50 중량%), 0.5(동 분말량 33.3중량%), 0.125(동 분말량 11.1 중량%), 및 0(동 분말량 0 중량%)이 되도록 변화시킨 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A13, 전지 A14, 전지 A15, 및 전지 A16을 제작하였다.

이들의 전지에 대하여, 상기와 같이 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 3에 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 3]

전지	사이클 수명
A1(동분말량 : 20중량%)	100
A13(동분말량 : 50중량%)	143
A14(동분말량 : 33.3중량%)	127
A15(동분말량 : 11.1중량%)	91
A16(동분말량 : 0중량%)	29

표 3으로부터 분명한 바와 같이, 후레이크형 동 분말을 혼합한 전지 A1 및 A13~A15는 후레이크형 동 분말을 혼합하지 않은 전지 A16에 비교하여 상당히 양호한 사이클 수명을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 동 분말을 혼합함으로써 활물질 입자인 규소 분말의 밀착성이 향상하고, 더욱이 규소 분말의 주위에 동분말에 의한 강고한 도전성 네트워크가 형성되기 때문에 집전성이 향상한 것이라고 생각할 수 있다.

(실험 9)

여기서는 열 처리 온도, 규소 분말의 평균 입경, 및 도전성 금속 분말의 평균 입경과 사이클 수명과의 관계를 검토하였다.

실험 1에서 열 처리 조건, 규소 분말의 평균 입경, 및 도전성 금속 분말의 평균 입경 및 종류를 표 4에 도시한 바와 같이 변경한 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A17~A24를 제작하였다. 이들 전지에 대하여 실험 1과 같은 방법으로 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 4에 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 4]

전지	열처리 조건	규소분말 평균 입경(μm)	도전성 금속 분말 평균 입경(μm)	사이클 수명
A1	700°C, 10시간	50	15 후레이크형 동분말	100
A17	400°C, 30시간	50	15 후레이크형 동분말	130
A18	700°C, 10시간	3	15 후레이크형 동분말	330
A19	500°C, 10시간	3	15 후레이크형 동분말	360
A20	400°C, 30시간	3	15 후레이크형 동분말	750
A21	400°C, 10시간	3	15 후레이크형 동분말	733
A22	300°C, 30시간	3	15 후레이크형 동분말	740
A23	200°C, 20시간	3	15 후레이크형 동분말	305
A24	400°C, 30시간	3	3 후레이크형 전유 (Cu-10wt%Zn)분	800

표 4로부터 분명한 바와 같이, 열 처리 온도를 200°C~500°C의 범위로 함으로써 사이클 특성이 현저히 향상함을 알 수 있다. 열 처리 온도로서는 400°C 정도가 특히 바람직함을 알 수 있다. 또한, 전지 A1과 전지 A18 및 전지 A17과 전지 A20의 비교로부터 분명한 바와 같이 규소 분말의 평균 입경을 50 μm 에서 3 μm 로 작게 함으로써 현저히 사이클 특성이 향상하고 있다.

도 3은 전지 A18 및 전지 A20의 음극의 X 선 회절 프로파일을 나타내는 도면이다. 도 3으로부터 분명한 바와 같이, 열 처리를 400°C에서 행한 전지 A20의 전극에서는 규화 동의 피크는 인정되고 있지 않지만 700°C에서 열 처리를 행한 전지 A18의 전극에서는 규화 동 피크가 인정된다. 따라서, 700°C의 온도로 열 처리함으로써 규소 분말에 과잉 동 원소가 확산하여 규화 동이 석출하고 있는 것으로 생각된다. 따라서, 보다 양호한 사이클 특성을 얻기 위해서는 규화 동이 생기지 않도록 하는 열 처리 조건으로 조절하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

도 4 및 도 5는 전지 A20에 이용한 음극의 단면을 도시하는 주사형 전자 현미경(SEM) 사진이다. 도 4의 배율은 1000배이고, 도 5의 배율은 5000배이다. 또, 관찰에 이용한 샘플은 수지로 포매(包埋)하여 슬라이스한 것이다.

도 4 및 도 5로부터 분명한 바와 같이, 규소 분말 및 도전성 분말이 밀하게 충전된 상태에서 전해 동박의 표면에 접촉하고 있음을 알 수 있다.

또한, 전해 동박 표면의 오목부에 규소 분말 및 바인더가 밀하게 들어가 있음을 알 수 있다.

또한, 바인더로서 이용한 폴리 불화 비닐리덴(PVdF)을 400°C 및 700°C에서 열 처리하여 열 처리 후의 적외선 흡수 스펙트럼(IR 스펙트럼)을 관찰하였다. 400°C에서 열 처리한 것에서는 PVdF 및 그 분해 생성물의 피크가 검출되었지만 700°C에서 열 처리한 것에서는 PVdF의 피크는 완전하게 소실했다. 따라서, 열 처리를 400°C에서 행한 전극을 이용한 전지에서 우수한 사이클 특성이 얻어진 원인으로, 소결에 의한 규소 입자간 및 규소 입자와 동박간의 밀착성의 향상 외에 잔존한 바인더에 의한 결합력이 작용하고 있으므로 규소 입자간 및 규소 입자와 동박간의 밀착성이 더 높아지고 있음을 생각할 수 있다.

(실험 10)

여기서는, 바인더의 종류와 사이클 수명과 관계의 검토하였다. 실험 1에서, 바인더로서 폴리비닐 피롤리돈(PVP)을 이용하여 규소 분말로서 평균 입경 3 μm 의 것을 이용하여 열 처리 온도를 400°C 10 시간으로 하는 이외는 실험 1과 같이 하여 전지 A25를 제작하였다. 이 전지를 이용하여 사이클 특성의 평가를 동일하게 행하여 그 결과를 표 5에 도시하였다. 표 5에는 전지 A1 및 전지 A21의 결과도 함께 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 5]

전지	바인더	열처리 조건	규소 분말 평균 입경(μm)	사이클 수명
A1	PVdF	700°C, 10시간	50	100
A21	PVdF	400°C, 10시간	3	733
A25	PVP	400°C, 10시간	3	50

표 5로부터 분명한 바와 같이, 바인더로서 불소 원자를 포함하는 PVdF를 이용함으로써 사이클 특성이 양호해짐을 알 수 있다.

또, 바인더로서 PVdF를 이용하여 400°C에서 열 처리한 전지 A21의 전극에서 활물질인 규소 분말의 표면에 규소의 불화물이 존재함이 전자 분광 분석(XPS)에 의해 확인되고 있다.

(실험 11)

여기서는, 도전성 금속 분말의 종류와 사이클 수명과의 관계를 검토하였다. 실험 1에서 규소 분말로서 평균 입경 $3\mu\text{m}$ 의 것을 이용하고 도전성 금속 분말로서 표 6에 도시하는 것을 이용하고, 열 처리 온도를 400°C , 30 시간으로 한 것 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A26~A32를 제작하였다. 또한, 도전성 금속 분말 대신에 케첸 블랙(ketchn black)을 이용하여 전지 B3를 제작하였다. 이들 전지를 이용하여 마찬가지로 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 6에 도시한다. 또, 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다. 표 6에는 전지 A19 및 전지 A24의 결과도 함께 도시한다.

[표 6]

전지	도전성 금속 분말(평균 입경 μm)	사이클 수명
A19	후레이크형 Cu분말(15)	750
A24	후레이크형 진유(Cu-10wt%Zn)분(3)	800
A26	Co분말(5)	810
A27	Fe분말(3)	820
A28	Mo분말(0.7)	770
A29	후레이크형 Ni분말(13)	820
A30	Ti분말(10)	820
A31	W분말(0.6)	780
A32	Zn분말(7)	720
B3	케첸 블랙(0.3)	280

표 6으로부터 분명한 바와 같이, 어떠한 도전성 금속 분말을 이용한 전극에서도 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있다. 이것은 도전성 금속 분말에 의해 규소 분말의 주위에 도전성 네트워크가 형성되어 높은 접전성이 얻어지고 있기 때문이라고 생각된다. 그러나, 도전성 금속 분말 대신에 케첸 블랙을 이용한 경우에는 사이클 수명이 짧아짐을 알 수 있다. 이것은 케첸 블랙의 알도가 작고 부피가 크기 때문에 다른 전지와 동 중량분의 바인더량에서는 입자간의 결합력을 얻기 위해서는 불충분한 양이기 때문이라고 생각된다.

(실험 12)

여기서는, 전극 제작 공정에서의 압연의 유무와 사이클 수명과의 관계를 검토하였다.

실험 1에서 전해 동박의 표면에 음극 재료의 슬러리를 도포한 후, 압연하지 않은 것 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 A33를 제작하였다. 이 전지를 이용하여 마찬가지로 사이클 특성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 7에 도시하였다. 표 7에 도시하는 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 7]

전지	압연 유무	사이클 수명
A1	유	100
A33	무	50

표 7로부터 분명한 바와 같이, 전극 제작 공정에서 압연을 행함으로써 사이클 특성이 양호해져 있음을 알 수 있다. 이것은 압연을 행함으로써 활물질 입자가 더욱 밀하게 충전되어 활물질 입자간의 접촉이 양호해짐과 동시에 활물질 입자와 도전성 금속 분말 및 집전체와의 접촉 면적이 증대하여 효과적으로 소결이 행해짐과 동시에 집전 특성이 높아졌기 때문이라고 생각된다.

(실험 13)

여기서는 도전성 금속 분말인 후레이크형 등 분말을 혼합하지 않고 규소 분말만을 이용하여 전극을 제작하였다. 표 8에 도시하는 동박 및 평균 입경의 규소 분말을 이용하여 표 8에 도시하는 열 처리 조건으로 하는 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 C1~C3 및 B4를 제작하였다. 이들 전지를 이용하여 사이클 특성을 평가하였다. 그 결과를 표 8에 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 8]

전지	등박	열처리 조건	규소 분말 평균 입경 (μm)	사이클 수명
A1	전해 등박 (표면 거칠기 $R_a: 0.5 \mu\text{m}$)	700°C, 10시간	50	100
C1	전해 등박 (표면 거칠기 $R_a: 0.5 \mu\text{m}$)	400°C, 10시간	3	720
C2	전해 등박 (표면 거칠기 $R_a: 0.5 \mu\text{m}$)	400°C, 10시간	50	125
C3	전해 등박 (표면 거칠기 $R_a: 0.5 \mu\text{m}$)	700°C, 10시간	3	200
B4	압연 등박 (표면 거칠기 $R_a: 0.1 \mu\text{m}$)	400°C, 10시간	3	95

표 8로부터 분명한 바와 같이, 평균 입경의 작은 규소 분말을 이용하여 열 처리 온도를 400°C로 함으로써 사이클 특성을 비약적으로 향상할 수 있음을 알 수 있다. 이것은 작은 평균 입경의 규소 분말을 이용함으로써 소결이 효과적으로 생겨 규소 입자간 및 규소 입자와 등박간의 밀착성이 향상하였기 때문이라고 생각된다.

또한, 전지 C1과 전지 B4와의 비교로부터 분명한 바와 같이, 표면 거칠기 R_a 가 $0.2 \mu\text{m}$ 이상의 금속박을 이용함으로써 사이클 특성이 양호해짐을 알 수 있다.

도 6은 전지 C1 및 전지 C3의 음극의 X 선 회절 프로파일을 나타내는 도면이다. 도 6으로부터 분명한 바와 같이, 400°C에서 열 처리한 전지 C1의 전극으로서는 규화 동의 피크는 인정되지 않지만 700°C에서 열 처리한 전지 C3의 전극으로서는 규화 동의 피크가 인정되고 있다. 따라서, 도전성 금속 분말을 혼합하지 않고 규소 분말만을 이용한 경우에서도 X 선 회절로 규화 동의 석출이 검출되지 않도록 한 열 처리 온도로 조절하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

(실험 14)

여기서는, 도전성 금속 분말인 후레이크형 등분말을 혼합하지 않고 규소 분말만을 이용한 전극에서의 바인더의 종류와 사이클 수명의 관계에 대하여 검토하였다. 실험 1에서, 평균 입경 $3 \mu\text{m}$ 의 규소 분말을 이용하여 후레이크형 등분말을 혼합하지 않고 열 처리 조건 및 바인더를 표 9에 도시하는 것으로 한 것이 있는 실험 1과 같은 방법으로 전지 D1~D5를 제작하였다. 또, 바인더로서 폴리이미드를 이용하는 경우에는 규소 분말 90 중량부를 폴리이미드산 10 중량부를 포함하는 18 중량%의 N-메틸피롤리돈 용액에 혼합한 것을 음극합제 슬러리로 하여 도포 후 열 처리하여 전극의 제작을 행하였다. 전극에서의 400°C에서의 열 처리 후의 폴리이미드의 이미드화율은 100%였다. 또한, 바인더로서 스티렌 부타디엔 수지(SBR) 및 폴리테트라 플루오로 에틸렌(PTFE)을 이용하는 경우에는 중결제로서의 카르복시 메탈셀룰로스(CMC) 1 중량부를 포함하는 3 중량%의 수용액과, 스티렌 부타디엔 수지(SBR) 10 중량부를 포함하는 48 중량%의 수성 분산액 또는 폴리테트라 플루오로 에틸렌(PTFE) 10 중량부를 포함하는 60 중량%의 수성 분산액과의 혼합물에 규소 분말 90 중량부를 혼합한 것을 음극합제 슬러리로 하여 이용하여 전극의 제작을 행하였다. 또한, 바인더로서 폴리비닐 피롤리돈(PVP)을 이용하는 경우에는 규소 분말 90 중량부를 폴리비닐 피롤리돈(PVP) 10 중량부를 포함하는 8 중량%의 N-메틸 피롤리돈 용액에 혼합한 것을 음극합제 슬러리로 하여 이용하여 전극의 작업을 행하였다.

이들의 전극을 이용하여 실험 1과 같이 하여 전지 D1~D5를 제작하여 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 9에 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

바인더의 열 분해 개시 온도는 바인더의 열 중량 측정에서 중량이 감소하기 시작한 온도로 하였다.

[표 9]

전지	바인더	바인더 분해 개시 온도(°C)	열처리 조건	사이클 수명
A1	폴리불화 비닐리덴 (PVdF)	380	700°C, 10시간	100
D1	폴리불화 비닐리덴 (PVdF)	380	400°C, 30시간	820
D2	폴리이미드(PI)	500	400°C, 30시간	980
D3	폴리비닐 피롤리돈 (PVP)	260	400°C, 10시간	55

D4	폴리테트라플루오로 에틸렌 (PTFE)	450	400°C, 30시간	710
D5	스틸렌 부타딘 수지 (SBR)	240	400°C, 10시간	40

표 9로부터 알 수 있듯이, 분해 개시 온도가 높은 바인더를 이용한 쪽이 우수한 사이클 특성을 나타냄을 알 수 있다. 이것은, 열 처리 후에도 바인더가 완전하게 분해하지 않고 잔존하고 있으므로 소결에 의한 활물질과 집전체 사이 및 활물질 입자 사이의 밀착성의 향상 외에 바인더에 의한 결합력도 가해져, 더욱 밀착성이 높은 전극이 얻어졌기 때문이라고 생각된다.

(실험 15)

여기서는, 도전성 금속 분말인 후레이크형 동분말을 혼합하지 않고 규소 분말만을 이용한 전극에서의 규소 분말 입경과 사이클 수명의 관계에 대하여 검토하였다. 실험 14에서의 바인더로서 폴리이미드를 이용한 경우에 열 처리 조건 및 규소 분말의 평균 입경을 표 10에 나타내는 것으로 한 것 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 D6~D10을 제작하였다. 이들의 전지를 이용하여 실험 1과 같이 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 10에 도시한다. 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다. 또, 표 10에는 전지 A1 및 전지 C2의 결과도 함께 도시한다.

[표 10]

전지	규소 분말 입경 (μm)	열처리 조건	바인더	사이클 수명
A1	50	700°C, 10시간	PVdF	100
C2	50	400°C, 10시간	PVdF	125
D6	0.3	400°C, 30시간	PI	250
D2	3	400°C, 30시간	PI	980
D7	4	400°C, 30시간	PI	710
D8	5	400°C, 30시간	PI	450
D9	7.5	400°C, 30시간	PI	460
D10	50	400°C, 30시간	PI	120

표 10에서 분명한 바와 같이, 평균 입경 10 μm 이하의 규소 분말을 이용한 쪽이 우수한 사이클 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

(실험 16)

여기서는, 도전성 금속 분말인 후레이크형 동분말을 혼합하지 않고 규소 분말만을 이용한 전극에서의 바인더량과 사이클 특성의 관계에 대하여 검토하였다. 실험 1에서 평균 입경 3 μm 의 규소 분말을 이용하여 후레이크형 동분말을 혼합하지 않고, 열 처리 조건 및 바인더를 표 11에 도시하는 것으로 한 것 이외는 실험 1과 같은 방법으로 전지 D11~D16을 제작하였다. 또, 바인더로서 폴리이미드를 이용한 경우에는 실험 14에서의 바인더로서 폴리이미드를 이용한 경우와 같은 방법으로 전극을 제작하였다. 이들의 전지를 이용하여 실험 1과 같이 사이클 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 11에 도시한다. 각 전지의 사이클 수명은 전지 A1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다. 또, 전지 A1, D1 및 D2의 결과도 함께 표 11에 도시한다.

[표 11]

전지	바인더	바인더 량(중량%)	열처리 조건	사이클 수명
A1	PVdF	10	700°C, 10시간	100
D11	PVdF	3.2	400°C, 30시간	520
D1	PVdF	10	400°C, 30시간	820
D12	PVdF	18	400°C, 30시간	830
D13	PVdF	25	400°C, 30시간	810
D14	PI	1.1	400°C, 30시간	200
D15	PI	5.3	400°C, 30시간	480
D2	PI	10	400°C, 30시간	980
D16	PI	18	400°C, 30시간	970

표 11로부터 분명한 바와 같이, 바인더량이 5.3 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상의 것이 우수한 사이클 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 Li 흡장 방출 시의 활물질 입자의 큰 체적 변화 시에도 활물질 입자와 집전체 사이 및 활물질 입자 사이의 밀착성을 유지하는 데 충분한 량의 바인더가 존

제하기 때문이라고 생각된다.

이하, 본 발명의 제6 및 제7 측면에 따르는 실시예에 대하여 설명한다.

(실험 17)

(음극의 제작)

도전성 금속 분말로서의 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 동분말과, 활물질 재료로서의 평균 입경 $50\mu\text{m}$ 의 규소 분말을 중량비로 4:1(=1:0.25)이 되도록 칭량하여 유발에서 건조 혼합하였다. 이 혼합물 90 중량부를 결정제로서의 폴리 불화 비닐리덴 10 중량부를 포함하는 8 중량%의 N-메틸 피롤리돈 용액에 혼합하여 음극합제 슬러리로 하였다.

이 음극합제 슬러리를 집전체인 표면 거칠기 Ra가 $0.5\mu\text{m}$ 인 전해 동박(두께 $15\mu\text{m}$)의 한 면에 도포하여 건조한 후 이것을 압연하였다. 얻어진 것을 직경 20mm의 원판 형상으로 오려 내어, 이것을 수소 분위기 하에서 600°C 10 시간 열 처리하고 소결하여 음극으로 하였다. 소결체의 두께(집전체는 포함하지 않는다)는 $50\mu\text{m}$ 이었다.

(정극의 제작)

출발 원료로서, Li_2CO_3 및 CoCO_3 을 이용하여, Li:Co의 원자비가 1:1이 되도록 칭량하여 유발에서 혼합하여, 이것을 직경 17mm의 금형으로 프레스하여 가압 성형한 후, 공기중에서 800°C 24 시간 소성하여 LiCoO_2 의 소성체를 얻었다. 이것을 유발에서 분쇄하여 평균 입경 $20\mu\text{m}$ 로 조제하였다.

얻어진 LiCoO_2 분말 90 중량부와, 도전제로서 인구 흑연 분말 5 중량부를 결정제로서의 폴리 불화비닐리덴 5 중량부를 포함하는 5 중량%의 N-메틸 피롤리돈 용액에 혼합하여 정극합제 슬러리로 하였다.

이 정극합제 슬러리를 집전체인 알루미늄박의 위에 도포하여 건조한 후 압연하였다. 얻어진 것을 직경 20mm의 원판 형상으로 오려 내어 정극으로 하였다.

(전해액의 제작)

전해액으로서 메틸렌 카보네이트와 디에틸렌 카보네이트의 등체적 혼합 용매로 LiPF_6 을 1몰/리터 용해한 것을 제작하였다.

(전지의 제작)

상기한 정극, 음극, 및 전해액을 이용하여, 도 1에 도시하는 편평형 리튬 2차 전지 E1을 제작하였다.

(실험 18)

규소와 니켈 또는 동을 원자비로 9:1이 되도록 혼합하여 단 롤 금방법에 의해 Si_9Ni 합금 및 Si_9Cu 합금을 제작하였다. 이들의 합금을 유발에서 평균 입경 $50\mu\text{m}$ 이 되도록 분쇄하였다. 실험 17에서 규소 분말 대신에 이들 합금 분말을 이용하는 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 E2 및 E3를 제작하였다. 전지 E2는 Si_9Ni 합금을 이용한 것이고, 전지 E3는 Si_9Cu 합금을 이용한 것이다.

(실험 19)

평균 입경 $50\mu\text{m}$ 의 규소 분말의 표면을 무전해 도금법에 의해 니켈로 피복하였다. 얻어진 것에 대하여 원자 흡광법(ICP)으로 확인한 바, 니켈에 의한 규소 분말의 피복량은 전체에 대하여 0.5 중량%이었다.

실험 17에서 규소 분말 대신에 이 니켈을 피복한 규소 분말을 이용하는 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 E4를 제작하였다.

(실험 20)

니켈박 및 스테인레스박의 표면에 전해법에 의해 동을 석출시켜 동 피복 니켈박(두께 $15\mu\text{m}$) 및 동 피복 스테인레스박(두께 $15\mu\text{m}$)을 제작하였다. 이들의 표면 거칠기 Ra는 어느 것이나 $0.5\mu\text{m}$ 이었다.

실험 17에서, 전해 동박 대신에 이들의 동 피복 니켈박 및 동 피복 스테인레스박을 이용하는 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 E5 및 E6를 제작하였다. 전지 E5는 동 피복 니켈박을 이용한 것이고, 전지 E6는 동 피복 스테인레스박을 이용한 것이다.

또한, 표면 거칠기 Ra가 $0.5\mu\text{m}$ 인 전해 니켈박을 실험 17에서 전해 동박 대신에 이용하는 이외는 실험 17과 동일한 방법으로 전지 E7를 제작하였다.

(실험 21)

실험 17에서, 후레이크형 동분말 대신에 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 니켈 분말 또는 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 철분말을 이용하는 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 E8 및 E9를 제작하였다. 전지 E8은 후레이크형 니켈 분말을 이용한 것이고 전지 E9는 후레이크형 철분말을 이용한 것이다.

또한, 실험 17에서 이용한 후레이크형 동분말과, 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 후레이크형 니켈 분말을 등 중량으로 혼합한 것을 제작하여 이것을 실험 17에서 후레이크형 동분말 대신에 이용하는 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 E10을 제작하였다.

(실험 22)

실험 17에서 소결을 위한 열 처리 조건을 마르곤 분위기하 600°C 10 시간으로 한 것 이외는 실험 17과 같은 방법으로 음극을 제작하여 전지 F1을 제작하였다. 또한, 실험 17에서 음극합제 슬러리를 전해 동박에 도포하고 건조하여 압연한 후 열 처리를 행하지 않은 음극을 제작하고, 이것을 이용하여 실험 17과 같은

방법으로 전지 F2를 제작하였다.

[충방전 사이클 특성의 평가]

상기한 전지 E1~E10 및 F1~F2에 대하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 각 전지를 25℃에서 전류값 1mA에서 4.2V까지 충전한 후, 전류값 1mA에서 2.7V까지 방전하여 이것을 1 사이클의 충방전으로 하였다. 첫 번째 사이클의 방전 용량의 80%에 달하기까지의 사이클 수를 측정하여 사이클 수명으로 하였다. 결과를 표 12에 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 E1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 12]

전지	사이클 수명
E1 (수소 분위기하)	100
E2 (수소 분위기하)	113
E3 (수소 분위기하)	120
E4 (수소 분위기하)	112
E5 (수소 분위기하)	99
E6 (수소 분위기하)	97
E7 (수소 분위기하)	99
E8 (수소 분위기하)	96
E9 (수소 분위기하)	92
E10 (수소 분위기하)	97
F1(마르곤 분위기하)	75
F2(열처리 없음)	15

표 12로부터 분명한 바와 같이, 수소 분위기하에서 열 처리한 전지 E1은 마르곤 분위기하에서 열 처리한 전지 F1, 및 열 처리를 행하지 않은 전지 F2에 비교하여 우수한 사이클 특성을 나타내고 있다. 이것은 수소 분위기하에서 열 처리를 행함으로써 동박과 활물질 재료 및 동분말 사이의 밀착성이 더욱 향상하여 접전성이 향상하였기 때문이라고 생각된다.

(실험 23)

여기서는, 집전체의 표면 거칠기 Ra와 사이클 특성과의 관계에 대하여 검토하였다.

실험 17에서, 표면 거칠기 Ra가 0.5 μ m 인 전해 동박 대신에 표면 거칠기 Ra가 0.2 μ m 인 전해 동박, 및 표면 거칠기 Ra가 0.1 μ m 인 압연 동박을 이용한 것 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 E1 및 전지 E12를 제작하였다. 이들 전지에 대하여 상기와 같이 사이클 특성을 평가하였다. 또, 사이클 수명은 전지 E1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다. 표 13에는 전지 E1의 사이클 수명도 함께 도시한다.

[표 13]

전지	사이클 수명
E1 (표면 거칠기Ra:0.5 μ m)	100
E11 (표면 거칠기Ra:0.2 μ m)	83
E12 (표면 거칠기Ra:0.1 μ m)	62

표 13으로부터 분명한 바와 같이, 표면 거칠기 R_a 가 $0.2\mu m$ 이상인 동박을 이용한 전지 E1 및 E11에서는 표면 거칠기 R_a 가 작은 동박을 이용한 전지 E12에 비교하여 사이클 수명이 길어져 있음을 알 수 있다. 이로부터 표면 거칠기 R_a 가 큰 금속박을 집전체로서 이용함으로써 금속박과 활물질 재료 및 동분말 사이의 소결이 효과적으로 생겨 밀착성이 향상하는 것이라고 생각된다.

(실험 24)

여기서는, 도전성 금속 분말의 혼합량과 사이클 특성과의 관계를 검토하였다.

실험 17에서, 후레이크형 동분말의 혼합량을 중량비로, 규소 분말(1)에 대하여 1(동 분말량 50중량%), 0.5(동 분말량 33.3중량%), 및 0.125(동 분말량 11.1 중량%)가 되도록 변화시킨 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 E13, 전지 E14, 및 전지 E15를 제작하였다. 또한, 비교로서, 후레이크형 동분말을 혼합하지 않고 규소 분말만을 이용하는 이외는 실험 17과 같은 방법으로 전지 F3를 제작하였다.

이들 전지에 대하여 상기와 같이 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 14에 도시한다. 또, 각 전지의 사이클 수명은 전지 E1의 사이클 수명을 100으로 한 지수이다.

[표 14]

전지	사이클 수명
E1(동분말량:20중량%)	100
E13(동분말량:50중량%)	145
E14(동분말량:30.3중량%)	124
E15(동분말량:11.1중량%)	90
F3(동분말량:0중량%)	31

표 14로부터 분명한 바와 같이, 후레이크형 동분말을 혼합한 전지 E1 및 E13~E15는 후레이크형 동분말을 혼합하지 않은 전지 F3에 비교하여 상당히 양호한 사이클 수명을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은, 동분말을 혼합함으로써 활물질 재료인 규소 분말의 밀착성이 향상하고, 더욱이 규소 분말의 주위에 동분말에 의한 강고한 도전성 네트워크가 형성되기 때문에 집전성이 향상한 것이라고 생각된다.

산업상 이용가능성

본 발명에 따르면 충방전 사이클 특성에 우수한 리튬 2차 전지용 음극 및 리튬 2차 전지로 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

표면 거칠기 R_a 가 $0.2\mu m$ 이상인 도전성 금속박을 집전체로 하여, 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물을 상기 집전체의 표면상에서 비산화성 분위기하에 소결하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도전성 금속박 및/또는 상기 도전성 금속 분말 중의 금속 성분이 상기 활물질 입자 내에 확산하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도전성 금속 분말이 동 또는 동 합금을 포함하는 분말인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 4

표면 거칠기 R_a 가 $0.2\mu m$ 이상인 도전성 금속박을 집전체로 하여, 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자의 층을 상기 집전체의 표면상에서 비산화성 분위기하에 소결하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 도전성 금속박 중의 금속 성분이 상기 활물질 입자 내에 확산하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박이 동박 또는 동합금박, 또는 표면에 동층을 설치한 금속박 또는 표면에 동합금층을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박이 전해 동박 또는 전해 동합금박, 또는 표면에 전해 동을 설치한 금속박 또는 표면에 전해 동합금을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 8

제2항, 제3항 및 제5항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자에 확산하는 금속 성분이 동인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박 표면의 오목부에 상기 활물질 입자가 들어가 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물층 또는 상기 활물질 입자의 층에 바인더(binder)가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 바인더가 소결을 위한 열 처리 후에 잔존하고 있는 바인더인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 바인더가 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 폴리이미드가 폴리이미드산을 열 처리함으로써 축합시켜 얻어진 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 바인더가 불소 원자를 포함하는 열 처리 후의 바인더인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 바인더가 열 처리 후의 폴리 불화 비닐리덴 또는 폴리테트라 플루오로 에틸렌인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박 표면의 오목부에 상기 활물질 입자 및/또는 상기 바인더가 들어가 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자의 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자에 금속 성분이 확산된 영역에서 X 선 회절로 규화 동이 검출되지 않는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자가 규소 분말인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 소결을 위한 열 처리 온도가 $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 21

표면 거칠기 Ra가 $0.2\mu\text{m}$ 이상인 도전성 금속박의 표면에 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 입자와 도전성 금속 분말의 혼합물층을 형성하는 공정과,
상기 혼합물층을 상기 도전성 금속박의 표면에 배치한 상태에서 비산화성 분위기하에 소결하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 활물질 입자, 상기 도전성 금속 분말, 및 바인더를 포함하는 슬러리를 상기 도전성 금속박의 표면에 도포함으로써 상기 활물질 입자 및 상기 도전성 금속 분말의 혼합물층을 상기 도전성 금속박의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 도전성 분말이 동 및/또는 동합금을 포함하는 분말인 것을 특징으로

하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 24

표면 거칠기 R_a 가 $0.2\mu m$ 이상인 도전성 금속박의 표면에 구소 및/또는 구소 합금을 포함하는 활물질 입자의 층을 형성하는 공정과,

상기 활물질 입자의 층을 상기 도전성 금속박의 표면에 배치한 상태에서 비산화성 분위기하에 소결하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 활물질 입자 및 바인더를 포함하는 슬러리를 상기 도전성 금속박의 표면에 도포함으로써 상기 활물질 입자의 층을 상기 도전성 금속박의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 소결 공정 전에 상기 혼합물층 또는 상기 활물질 입자의 층을 상기 도전성 금속박의 표면에 배치한 상태에서 압연하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 27

제21항 내지 제26항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박이 동박 또는 동합금박, 또는 표면에 동층을 설치한 금속박 또는 표면에 동합금층을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 28

제21항 내지 제27항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박이 동 전해박 또는 전해 동합금박, 또는 표면에 전해 층을 설치한 금속박 또는 표면에 전해 동합금을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 29

제21항 내지 제28항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 소결에 의해 상기 도전성 금속박 및/또는 상기 도전성 분말의 금속 성분이 상기 활물질 입자층에 확산하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, X 선 회절로 상기 금속 성분과 구소와의 금속 간 화합물의 석출이 검출되지 않도록 한 조건에서 소결하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 31

제29항 또는 제30항에 있어서, 상기 활물질 입자층에 확산하는 금속 성분이 동 원소인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, X 선 회절로 구화 등의 석출이 검출되지 않도록 한 조건에서 소결하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 33

제22항, 제23항 및 제25항 내지 제32항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더가 열 처리 후에 잔존하는 조건에서 소결하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 34

제21항 내지 제33항 중의 어느 한 항에 있어서, $200^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ 범위 내의 온도로 열 처리하여 소결하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 35

제22항, 제23항 및 제25항 내지 제34항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더가 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 폴리이미드가 폴리이미드산을 열 처리함으로써 결합시켜 얻어진 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 37

제22항, 제23항 및 제25항 내지 제34항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더가 불소 원자를 포함하는 바인더인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 바인더가 폴리 불화 비닐리덴 또는 폴리테트라 플루오로 에틸렌인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 39

제21항 내지 제38항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자의 평균 입경이 10 μm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 40

제21항 내지 제39항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자가 규소 분말인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 41

제1항 내지 제20항 중의 어느 한 항에 기재된 음극 또는 제21항 내지 제40항 중의 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 음극과, 정극 활물질을 포함하는 정극과, 비수전해질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 42

리튬과 합금화하는 재료로 이루어지는 활물질 입자의 홈이 집전체상에 설치되어 있고, 상기 활물질 입자의 홈에서 상기 활물질 입자가 소결에 의해 상호 결합되어 있고, 또한 상기 활물질 입자중에 리튬과 합금화하지 않은 성분이 확산하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 43

제42항에 있어서, 리튬과 합금화하지 않은 성분이 상기 집전체로부터 확산하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 44

제42항 또는 제43항에 있어서, 상기 활물질 입자의 홈에 리튬과 합금화하지 않은 재료로 이루어지는 도전성 분말이 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 45

제42항 내지 제44항 중의 어느 한 항에 있어서, 리튬과 합금화하지 않은 성분이 상기 도전성 분말로부터 확산하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 46

제42항 내지 제45항 중의 어느 한 항에 있어서, 리튬과 합금화하지 않은 성분이 확산하고 있는 상기 활물질 입자의 영역에서, 상기 리튬과 합금화하는 성분과 상기 리튬과 합금화하지 않은 성분의 금속간 화합물이 X 선 회절로 검출되지 않는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 47

제42항 내지 제46항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자의 홈에 바인더가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 48

제47항에 있어서, 상기 바인더가 소결을 위한 열 처리 후에 잔존하고 있는 바인더인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 49

제47항 또는 제48항에 있어서, 상기 바인더가 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 폴리이미드가 폴리이미드산을 열 처리함으로써 축합시켜 얻어진 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 51

제47항 또는 제48항에 있어서, 상기 바인더가 불소 원자를 포함하는 열 처리 후의 바인더인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 52

제51항에 있어서, 상기 바인더가 열 처리 후의 폴리 불화 비닐리덴 또는 폴리테트라 플루오로 에틸렌인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 53

제42항 내지 제52항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박 표면의 오목부에 상기 활물질 입자 및/또는 상기 바인더가 들어가 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 54

제42항 내지 제53항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자의 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 55

제42항 내지 제54항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자가 리튬과 합금화하는 재료로서 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 56

제55항에 있어서, 상기 활물질 입자가 규소 분말인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 57

제42항 내지 제56항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자에 확산하는 성분이 강철 원소인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 58

제42항 내지 제57항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 집전체가 동박 또는 동합금박, 또는 표면에 동층을 설치한 금속박 또는 표면에 동합금층을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 59

제42항 내지 제58항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 집전체가 전해 동박 또는 전해 동합금박, 또는 표면에 전해동을 설치한 금속박 또는 표면에 전해 동합금을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 60

제42항 내지 제59항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 집전체의 표면 거칠기 R_a 가 $0.2\mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 61

제44항 내지 제60항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 분말이 동 및/또는 동합금을 포함하는 분말인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 62

제42항 내지 제61항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 활물질 입자가 규소 및/또는 규소 합금을 포함하고, 또한 상기 활물질 입자에 확산하는 성분이 동 원소인 전극이고, 해당 전극의 동 원소가 확산하고 있는 영역에서 X 선 회절로 규화 동이 검출되지 않은 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 63

제42항 내지 제62항 중의 어느 한 항에 기재된 전극으로 이루어지는 음극과, 정극 활물질을 포함하는 정극과, 비수전해질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 64

도전성 금속박을 집전체로 하여 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 재료와 도전성 금속 분말의 혼합물을 상기 집전체의 표면상에서 환원성 분위기하에 소결하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 65

제64항에 있어서, 상기 도전성 금속박 및/또는 상기 도전성 금속 분말 중의 금속 성분이 상기 활물질 재료중에 확산하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 66

제64항 또는 제65항에 있어서, 상기 도전성 금속박의 표면 거칠기 R_a 가 $0.2\mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 67

제64항 내지 제66항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 환원성 분위기가 수소를 포함하는 분위기인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 68

제64항 내지 제67항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박이 동 전해박 또는 전해 동합금박, 또는 표면에 전해동을 설치한 금속박 또는 표면에 전해 동합금을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극.

청구항 69

도전성 금속박의 표면상에 규소 및/또는 규소 합금을 포함하는 활물질 재료와 도전성 금속 분말의 혼합물

을 배치하는 공정과,

상기 혼합물을 상기 도전성 금속박의 표면에 배치한 상태에서 환원성 분위기하에 소결하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 70

제69항에 있어서, 상기 활물질 재료, 상기 도전성 금속 분말, 및 바인더를 포함하는 슬러리를 상기 도전성 금속박의 표면에 도포함으로써 상기 활물질 재료 및 상기 도전성 금속 분말을 상기 도전성 금속박의 표면에 배치하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 71

제69항 또는 제70항에 있어서, 상기 도전성 금속박의 표면 거칠기 Ra가 0.2 μm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 72

제69항 내지 제71항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 환원성 분위기가 수소를 포함하는 분위기인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 73

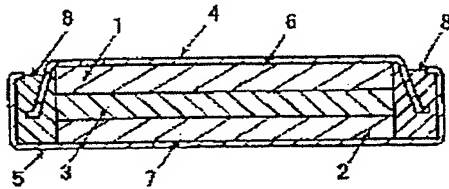
제69항 내지 제72항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 금속박이 동 전해박 또는 전해 동합금박, 또는 표면에 전해동을 설치한 금속박 또는 표면에 전해 동합금을 설치한 금속박인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 74

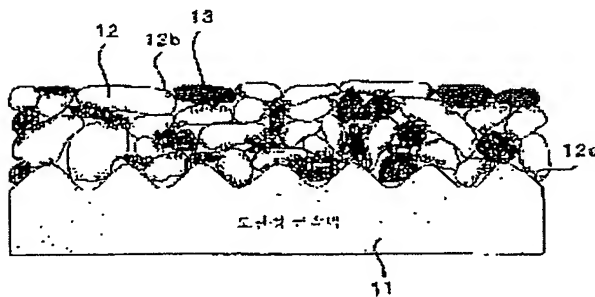
제64항 내지 제68항 중의 어느 한 항에 기재된 음극 또는 제69항 내지 제73항 중의 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 음극과, 정극 활물질을 포함하는 정극과, 비수전해질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

도면

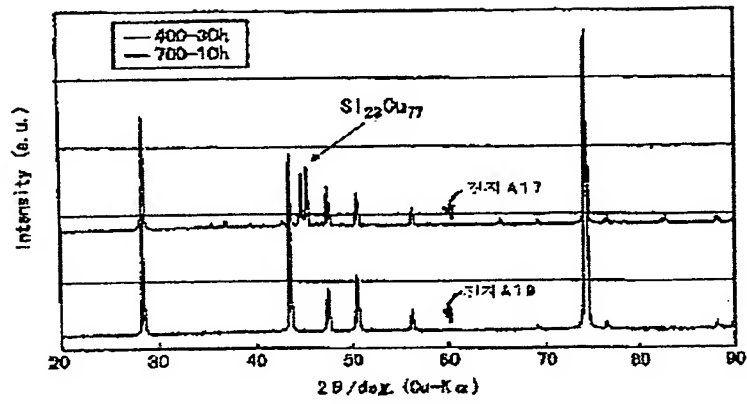
도면1



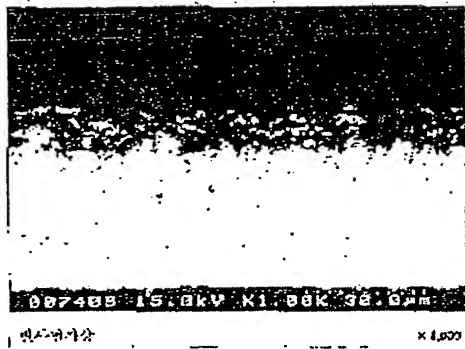
도면2



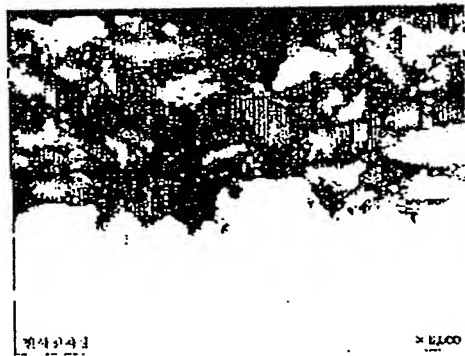
도 3



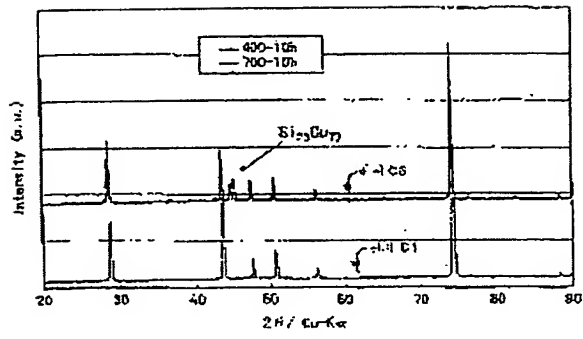
도 4



도 5



도 20



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.